

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁 (JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報 (A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開2002-273842 (P2002-273842 A)	Japan Unexamined Patent Publication 2002- 273842 (P2002-273842A)
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成14年9月25日 (2002. 9. 25)	Heisei 14*September 25* (2002.9.25)

Public Availability

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成14年9月25日 (2002. 9. 25)	Heisei 14*September 25* (2002.9.25)

Technical

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
レトルト包装用多層フィルム	RETORT PACKING MULTILAYER FILM
(51)【国際特許分類第7版】	(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
B32B 27/32 103	B32B27/32103
B65D 65/40	B65D65/40
C08F210/16	C08F210/16
【FI】	[FI]
B32B 27/32 103	B32B27/32103
B65D 65/40 D	B65D65/40D
C08F210/16	C08F210/16
【請求項の数】	[Number of Claims]
2	2
【出願形態】	[Form of Application]
OL	OL
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
8	8
【テーマコード(参考)】	[Theme Code (For Reference)]
3E0864F1004J100	3E0864F1004J100
【F ターム(参考)】	[F Term (For Reference)]

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願2001-80476(P2001-80476)

Japan Patent Application 2001- 80476 (P2001- 80476)

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成13年3月21日(2001. 3. 21)

Heisei 13*March 21* (2001.3.21)

Parties**Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000002093

000002093

【氏名又は名称】

[Name]

住友化学工業株式会社

SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-053-5307)

【住所又は居所】

[Address]

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Kitahama 4-5-33

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

近成 謙三

**Kenzo

【住所又は居所】

[Address]

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

Chiba Prefecture Ichihara City Anesaki Kaigan 5-1 Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) *

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

小林 慎吾

Kobayashi Shingo

【住所又は居所】

[Address]

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

Chiba Prefecture Ichihara City Anesaki Kaigan 5-1 Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) *

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

鈴木 靖朗

Suzuki Yasuro

【住所又は居所】

[Address]

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

Chiba Prefecture Ichihara City Anesaki Kaigan 5-1 Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) *

Agents

【代理人】
【識別番号】
100093285
【弁理士】
【氏名又は名称】
久保山 隆 (外2名)

Abstract

【要約】

【課題】

高温でのレトルト処理においてフィルムの内面同士が融着せず、レトルト処理後の透明性等の外観に優れ、破袋強度が改良されたレトルト包装用多層フィルムを提供する。

【解決手段】

メルトフローレートが 0.1~20g/10 分であり、密度が 900~930Kg/m³ であり、組成分布変動係数が 0.7 以下であり、冷キシレン可溶部の重量割合(a)と密度(d)が

$a < (4.8 \times 10^{-5}) \times (950-d)^3 + (10^{-6}) \times (950-d)^4 + 1$ の関係を有するエチレンと α -オレフィンを共重合して得られるエチレン- α -オレフィン共重合体(I)からなる中間層の両表面に、密度が 935~950Kg/m³ であり、メルトフローレートが 0.1~20g/10 分であるエチレンと α -オレフィンを共重合して得られるエチレン- α -オレフィン共重合体(II)からなる表面層を積層して得られるレトルト包装用多層フィルム。

Claims**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

メルトフローレート(MFR)が 0.1~20g/10 分であり、密度(d)が 900~930Kg/m³ であり、下記(式 1)から得られる組成分布変動係数(Cx)が 0.7 以下であり、冷キシレン可溶部の重量割合(a)と密度(d)が下記(式 2)の関係を有するエチレンと炭素原子数 3~12 の α -オレフィンを共重合して得られるエチレン- α -オレフィン共重合体(I)からなる中間層(A 層)の両表面に、密度が 935~950Kg/m³ であり、メルトフローレート(MFR)が 0.1~20g/10 分であるエチレンと炭素原子数 3~12 の α -オレフィンを共重合して得られるエチレン- α -オレ

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100093285

[Patent Attorney]

[Name]

Kuboyama Takashi (2 others)

(57) [Abstract]**[Problems to be Solved by the Invention]**

With high temperature interior surface of film melt adhesion does not do in the retort treatment , is superior in transparency or other external appearance after retort treatment , offers retort packing multilayer film where rupture intensity is improved.

[Means to Solve the Problems]

melt flow rate with 0.1 - 20 g/10 min , density with 900 - 930 Kg /m³, the composition distribution variance being 0.7 or less , weight proportion of cold xylene soluble part (a) with density (d)

$a < (4.8 \times 10^{-5}) \times (950 - d)^3 + (10^{-6}) \times (950 - d)^4 + 1$
ethylene and the;al which possess relationship of $a < (4.8 \times 10^{-5}) \times (950 - d)^3 + (10^{-6}) \times (950 - d)^4 + 1$
copolymerizing -olefin , ethylene -;al which is acquired -olefin copolymer in both surface of intermediate layer which consists of(I), density with 935 - 950 Kg /m³, ethylene and the;al where melt flow rate is 0.1 - 20 g/10 min copolymerizing-olefin , ethylene -;al which is acquired -olefin copolymer laminating surface layer which consists of (II), retort packing multilayer film . which is acquired

[Claim (s)]**[Claim 1]**

melt flow rate (MFR) with 0.1 - 20 g/10 min , density (d) with 900 - 930 Kg /m³,composition distribution variance (Cx) which is acquired from below-mentioned (Formula 1) being 0.7 or less , weight proportion of cold xylene soluble part (a) with the;al of ethylene and the number of carbon atoms 3~12 where density (d) has relationship of below-mentioned(Formula 2) copolymerizing -olefin , ethylene -;al which is acquired -olefin copolymer in the both surface of intermediate layer (A layer) which consists of (I), density with 935 - 950 Kg /m³, the;al of ethylene and number of carbon atoms 3~12 where melt flow

フィン共重合体(II)からなる表面層(B層)を積層して得られることを特徴とするレトルト包装用多層フィルム。

$$Cx = \sigma / SCBave. \quad (\text{式 1})$$

(式中、 σ は組成分布の標準偏差、SCBave. は炭素原子 1000 個(1000C)当たりの短鎖分岐数の平均値(1/1000C)を表わす。)

a < (4		$.8 \times 10^{-5} \times (950 - d) 3$			
<seq>4a<		$.8 \times 10^{-5} \times (950 - d) 3$			
	+	$(10^{-6}) \times (950 - d) 4 + 1$		式2)
	+	$(10^{-6}) \times (950 - d) 4 + 1$		Formula 2)

(式中、a は冷キシレン可溶部の重量割合(重量%)を表わし、d は密度(Kg/m³)を表わす。)

rate (MFR) is 0.1 - 20 g/10 min copolymerizing -olefin, the ethylene -;al which is acquired -olefin copolymer laminating surface layer (B layer) which consists of (II), retort packing multilayer film. which designates that it is acquired as feature

$$Cx = \sigma / SCBave. \quad (\text{Formula 1})$$

(In Formula, as for the; si as for standard deviation, SCBave. of composition distribution carbon atom 1000 mean (1/1000 C) of number of short chain branches per (1000 C) is displayed.)

【請求項 2】

エチレン- α -オレフィン共重合体(I)とエチレン- α -オレフィン共重合体(II)の密度差が 10Kg/m³ 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のレトルト包装用多層フィルム。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レトルト包装用フィルムに関する。

さらに詳しくは、高温でのレトルト処理においてフィルムの内面同士が融着せず、レトルト処理後の透明性等の外観に優れ、破壊強度が改良されたレトルト包装用多層フィルムに関するものである。

【0043】

実施例及び比較例のフィルムの各層に用いた成分およびフィルムの構成を表 1 に示した。

実施例 1

~4、比較例 1~3

表 1 に示した組成および構成で、A 層が中間層、B 層が両外層となるようにプラコー社製 50m

(In Formula, a displays weight proportion (weight %) of cold xylene soluble part, d displays density (Kg /m³) .)

【Claim 2】

ethylene -;al -olefin copolymer (I) with ethylene -;al -olefin copolymer retort packing multilayer film. which is stated in Claim 1 which designates that density difference of (II) is 10 Kg /m³ or more as feature

【Description of the Invention】

【0001】

【Technological Field of Invention】

this invention regards retort packing film .

Furthermore as for details, with high temperature interior surface of film the melt adhesion does not do in retort treatment, is superior in transparency or other external appearance after the retort treatment, it is something regarding retort packing multilayer film where rupture intensity is improved.

【0043】

configuration of component and film which are used for each layer of film of Working Example and Comparative Example was shown in Table 1 .

Working Example 1

- 4, Comparative Example 1~3

In order with composition and configuration which are shown in Table 1 , A layer for intermediate layer, B layer to become

$m\phi$ 押出機(L/D=32)3 台と、ダイ径 150mm ϕ 、リップ開度 2.0mm からなるインフレーション共押出加工機を用いて、加工温度 170 deg C、押出量 36kg/hr、ブロー比 3.0、加工速度 8m/分の条件下で厚み 50 μm のレトルト包装用多層フィルムを製造した。

製造されたレトルト包装用多層フィルムには、インラインでフィルム外面が 45dyn/cm となるようコロナ処理を施した。

コロナ処理を施したレトルト包装用多層フィルムの Haze(透明性)、Gloss(光沢)および引裂強度を表 1 に示した。

【0044】

ドライラミネーターを用いて、得られた前記のレトルト包装用多層フィルムを、エーテル系接着剤(主剤 東洋モートン AD308A、硬化剤 東洋モートン CAT8B)を 2g/m² となるように塗布した厚さ 15 μm の延伸ナイロン基材フィルム(ユニチカ社製 エンブレム)に、40 deg C、3kg/cm² で圧着させた後、40 deg C で 2 日間、加熱熟成することによりドライラミネーション複合フィルムを得た。

得られたドライラミネーション複合フィルムのレトルト処理後の Haze(透明性)、耐熱融着性および破袋強度を表 2 に示した。

【0045】

【表 1】

both outer layers retort packing multilayer film of thickness 50; μm was produced under condition of processing temperature 170deg C, extruded amount 36kg/h , blow ratio 3.0, fabrication speed 8m/min Placo Co. Ltd. (DB 69-065-9750) supplied 50mm diameter extruder (L/D=32)making use of 3 table and inflation coextrusion machine which consists of the die diameter 150mm diameter , lip opening 2.0mm .

In order for film outside surface to become 45 dynes/cm with inline , corona treatment was administered to retort packing multilayer film which is produced.

Haze of retort packing multilayer film which administers corona treatment (transparency), Gloss (gloss)and tear strength was shown in Table 1 .

【0044】

Making use of dry laminator , aforementioned retort packing multilayer film which is acquired,in drawn nylon base film (Unitika Ltd. (DB 69-053-7741) supplied emblem) of thickness 15; μm which in order to become 2 g/m², application does ether adhesive (primary agent Toyo Morton Ltd. (DB 69-079-1595) AD308A, curing agent Toyo Morton Ltd. (DB 69-079-1595) CAT8B), dry lamination composite film was acquired with 40 deg C, 3kg/cm² after pressure bonding , by 2 day , heat ageing doing with 40 deg C.

Haze after retort treatment of dry lamination composite film which it acquires (transparency), heat resistance melt adhesiveness and rupture intensity were shown in Table 2 .

【0045】

【Table 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
A層							
エチレン- α -オレフィン共重合体 (重量部)	A1 100	A1 100	A2 100	A2 100	B1 100	A1 100	A1 100
滑剤 (重量部)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
B層							
エチレン- α -オレフィン共重合体 (重量部)	B1 100	B1 100	B1 100	B1 90	B1 100	A1 100	B2 100
高圧法低密度ポリエチレン (重量部)	— —	— —	— —	10	— —	— —	— —
フロッキング防止剤 (重量部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
滑剤 (重量部)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
構成比 (B層/A層/B層, μ m)	5/40/5	1/48/1	1/48/1	2/46/2	1/48/1	1/48/1	1/48/1
Haze (%)	36.8	33.6	29.6	28.2	60.1	70.2	30.2
Gloss (%)	32	46	44	51	10	9	40
引裂強度 MD (kN/m)	119	159	147	148	10	144	161
TD (kN/m)	148	176	164	166	17	164	173

A1:エチレン-ヘキセン-1 共重合体(住友化学工業(株)製、スミカセン E FV205、MFR=2.0g/10分、密度=921g/m³、メタロセン触媒系、組成分布変動係数 Cx=0.61、冷キシレン可溶部の重量割合 a=1.0 重量%)

A2:エチレン-ヘキセン-1 共重合体(住友化学工業(株)製、スミカセン E FV203、MFR=2.0g/10分、密度=912Kg/m³、メタロセン触媒系、組成分

A1:ethylene -hexene -1copolymer (Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) make, weight proportion a=1.0 weight % of Sumikathene EFV205, MFR =2.0g/10 min , density =921g/m³, metallocene catalyst system , composition distribution variance Cx=0.61, cold xylene soluble part)

A2:ethylene -hexene -1copolymer (Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) make, weight proportion a=1.0 weight % of Sumikathene EFV203, MFR =2.0g/10

布変動係数 Cx=0.54、冷キシレン可溶部の重量割合 a=1.0 重量%)

B1:エチレン-ヘキセン-1 共重合体(住友化学工業(株)製、スミカセン α CS8051、MFR=2.0g/10分、密度=940Kg/m³、チーグラーナッタ触媒系)

B2:エチレン-ヘキセン-1 共重合体(住友化学工業(株)製、スミカセン α FZ203-0、MFR=2.0g/10分、密度=932Kg/m³、チーグラーナッタ触媒系)

高圧法低密度ポリエチレン:住友化学工業(株)製、スミカセン F200-0

滑剤:エルカ酸アミド

ブロッキング防止剤:合成アルミノシリケート(水沢化学社製、シリトン JC-50)

【0046】

【表 2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
レトルト処理後のHaze (%)	30.8	28.7	32.0	31.5	46.0	57.1	32.7
耐熱融着性 (N/15mm)	2.0	1.7	2.7	1.8	0.6	36.9	38.4
破袋強度 (N)	4.1	3.8	4.3	4.0	3.3	3.4	3.8

【0047】

本発明の要件を満足する実施例 1~4 は、Haze(透明性)、Gloss(光沢)および引裂強度に優れる3層フィルムであり、それを用いて得られたドライラミネーション複合フィルムはレトルト処理後のHaze(透明性)、耐熱融着性および破袋強度に優れるものであることが分かる。

【0048】

これに対して、本発明の要件である(A)層に用いられるエチレン- α -オレフィン共重合体の密度を満足しない比較例 1 は、Haze(透明性)、Gloss(光沢)および引裂強度が不充分な3層フィルムであり、また、それを用いて得られたドライラミネーション複合フィルムはレトルト処理後の Haze(透明性)および破袋強度が不充分であることが

min , density =912Kg /m³, metallocene catalyst system , composition distribution variance Cx=0.54, cold xylene soluble part)

B1:ethylene -hexene -1copolymer (Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) make, Sumikathene ;al cs 8051, MFR =2.0g/10 min , density =940Kg /m³, Ziegler Natta catalyst system)

B2:ethylene -hexene -1copolymer (Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) make, Sumikathene ;al FZ203-0, MFR =2.0g/10 min , density =932Kg /m³, Ziegler Natta catalyst system)

high pressure low density polyethylene :Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) make, Sumikathene F200-0

lubricant :erucic (cis-13 docosenoic) acid amide

antiblocking agent : synthetic aluminosilicate (Mizusawa Industrial Chemicals Ltd. (DB 69-066-9049) supplied , Silton JC-50)

【0046】

[Table 2]

【0047】

As for Working Example 1~4 which satisfies requisite of this invention , Haze (transparency),Gloss (gloss) and with trilayer film which is superior in tear strength , as for dry lamination composite film which is acquired making use of that Haze after the retort treatment (transparency), it understands that it is something which is superior in the heat resistance melt adhesiveness and rupture intensity .

【0048】

Vis-a-vis this, ethylene -;al which is used for layer (A) which is a requisite of this invention as for Comparative Example 1 to which -olefin copolymer does not satisfy density , Haze (transparency), Gloss (gloss) and tear strength being insufficient trilayer film ,in addition, as for dry lamination composite film which is acquired making use of that the Haze after retort treatment (transparency) and it understands that

分かる。

【0049】

また、本発明の要件である(B)層に用いるエチレン- α -オレフィン共重合体の密度を満足しない比較例2は、Haze(透明性)、Gloss(光沢)が不充分な3層フィルムであり、また、それを用いて得られたドライラミネーション複合フィルムはレトルト処理後のHaze(透明性)、耐熱融着性および破袋強度が不充分であることが分かる。

【0050】

そして、本発明の要件である(B)層に用いるエチレン- α -オレフィン共重合体の密度を満足しない比較例3は、それを用いて得られたドライラミネーション複合フィルムの耐熱融着性が不充分であることが分かる。

【0002】

【従来の技術】

レトルト食品は、食品を常温流通下で、消費されるまで無菌状態に保存できるものである。

食品を無菌状態で保存するために、食品をフィルム容器に充填して完全に密封し、一定時間、高い温度で加熱、殺菌処理(レトルト処理と呼ばれている。)が行われる。

従って、レトルト食品を包装するフィルム容器に用いられるレトルト包装用フィルムには、フィルムの内面同士が融着しない耐熱性が要求されている。

さらに、最近、レトルト食品は冷凍して流通されるため、レトルト包装用フィルムには落下した場合、破袋しないこと、即ち、低温での耐衝撃性が要求されている。

【0003】

ポリエチレンは低温での耐衝撃性は優れているが、耐熱性が不充分であり、レトルト処理によりフィルムの内面同士が融着することがあるため、レトルト処理の温度を下げ、殺菌の処理時間を長くする必要があり、作業効率が悪くなることがあった。

【0004】

ポリエチレンの、耐熱性および低温耐衝撃性を改良する方法として、例えば、特開平8-25594号公報には、内層が密度 0.945g/cm^3 以上の高

破裂強度は不十分である。

【0049】

In addition, ethylene -;al which is used for layer (B) which is a requisite of this invention as for Comparative Example 2 to which -olefin copolymer does not satisfy density , Haze (transparency), Gloss (gloss) being insufficient trilayer film , in addition, asfor dry lamination composite film which is acquired making use of that Haze after the retort treatment (transparency), it understands that heat resistance melt adhesiveness and rupture intensity are unsatisfactory .

【0050】

And, ethylene -;al which is used for layer (B) which is a requisite of this invention as for Comparative Example 3 to which -olefin copolymer does not satisfy density ,it understands that heat resistance melt adhesiveness of dry lamination composite film which is acquired makinguse of that is unsatisfactory .

【0002】

【Prior Art】

retort food , until foodstuff is consumed under ambient temperature processing , is somethingwhich can be retained in sterile state .

Because foodstuff is retained with sterile state , being filled in the film canister , it seals up foodstuff completely, heats with constant time , high temperature , sterilization (It is called retort treatment .) is done.

Therefore, heat resistance which interior surface of film melt adhesion does notdo, to retort packaging film which is used for film canister which retort food package is done is required.

Furthermore, recently, refrigeration doing, because it circulates, when itfell in retort packaging film , rupture it does not do retort food , namely, the impact resistance with low temperature is required.

【0003】

As for polyethylene as for impact resistance in low temperature it is superior, but the heat resistance being unsatisfactory , with retort treatment because interior surface of film there are times when melt adhesion it does, it was necessary to lower the temperature of retort treatment , to make process time of sterilization long, there was athing where operating efficiency becomes bad.

【0004】

inner layer consists of high density polyethylene above density 0.945g/cm^3 and resin composition of the flexible polymer in for example Japan Unexamined Patent

密度ポリエチレンと軟質ポリマーの樹脂組成物からなり、中間層が密度 0.935g/cm^3 以上の直鎖状低密度ポリエチレンを主成分とする樹脂組成物からなり、外層が中間層と同程度の耐熱性と耐衝撃性を有するポリエチレン系樹脂からなる、耐衝撃性、耐熱融着性、安定したシール性および透明性の優れたレトルト用途に適した三層構成のラミネート多層シーラントフィルムが記載されているが、レトルト処理後の透明性等の外観や破袋強度は不充分なものであり、改良が望まれていた。

【0005】

また、特開平 8-217154 号公報には、耐熱性を有する直鎖状低密度ポリエチレン層と、柔軟性を有する超低密度ポリエチレン材料の中間層と、耐熱性を有する直鎖状低密度ポリエチレン層とを 3 層押し出し成形手段により一体成形した、衛生的で、レトルト殺菌に耐えうる耐熱性、透明性、耐落下性および柔軟性を具備し、レトルト殺菌時にシーリング区域での内面溶着が生じないプラスチック容器の包装材料が記載されているが、レトルト処理後の透明性等の外観や破袋強度は不充分なものであり、改良が望まれていた。

【0006】

そして、第 2684709 号公報には、両最外層を構成するプラスチックの密度が 0.939 以上、中間層を構成するプラスチックの密度が 0.910~0.925 であるポリエチレンまたはエチレン/ α -オレフィン共重合体のフィルムを 3 層以上ラミネートしてなる内面材を表面材に積層した、レトルト滅菌時に熱変形したり、ヒートシール部が剥離したりすることが防がれ、耐衝撃性および耐寒性に優れ、包装体の輸送中や取り扱い時に破れる心配がないレトルト包装用積層材が記載されているが、レトルト処理後の透明性等の外観や破袋強度は不充分なものであり、改良が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高温でのレトルト処理においてフィルムの内面同士が融着せず、レトルト処理後の透明性等の外観に優れ、破袋強度が改

Publication Hei 8-25594 disclosure, as heat resistance of polyethylene and method which improves low temperature impact resistance, consists of resin composition where intermediate layer designates linear low density polyethylene above density 0.935g/cm^3 as main component, outer layer consists of the heat resistance of intermediate layer and same extent and polyethylene resin which possesses the impact resistance, impact resistance, heat resistance melt adhesiveness, laminating multilayer sealant film of trilayer constitution which is suited for the retort application where sealing property and transparency which are stabilized are superior stated, but as for transparency or other external appearance and rupture intensity after retort treatment with insufficient ones, improvement was desired.

【0005】

In addition, linear low density polyethylene layer and intermediate layer of ultralow density polyethylene material which possesses flexibility and possesses heat resistance linear low density polyethylene layer which possess the heat resistance integral molding were done in Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-217154 disclosure with 3 layers extrusion molding means, with hygienic, heat resistance, transparency, drop resistance and flexibility which it can withstand retort sterilization are possessed, packaging material of plastic container which interior surface welding with sealing section does not occur at time of retort sterilization is stated, but As for transparency or other external appearance and rupture intensity after retort treatment with insufficient ones, improvement was desired.

【0006】

And, in second 684709 disclosure, density of plastic which both outermost layers configuration is done 0.939 or more, density of plastic which intermediate layer configuration is done 0.910 - 0.925 polyethylene or ethylene /;al which is -olefin copolymer 3 layers or more laminating film, inside surface material which becomes was laminated in the surface material, heat deformation it does at time of retort sterilization, heat sealed section peeling off preventing, It is superior in impact resistance and cold resistance, while transporting the packaging and retort packing laminate which does not have worry which tears at the time of handling is stated, but as for transparency or other external appearance and rupture intensity after retort treatment with insufficient ones, improvement was desired.

【0007】

【Problems to be Solved by the Invention】

As for objective of this invention, with high temperature interior surface of film melt adhesion does not do in retort treatment, is superior in transparency or other external

良されたレトルト包装用多層フィルムを提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、かかる実情に鑑み、鋭意検討の結果、メルトフローレートが一定の範囲であり、密度が特定の範囲であり、組成分布変動係数(Cx)が特定の範囲であり、冷キシレン可溶部の重量割合と密度が特定の関係を有する特定のエチレン- α -オレフィン共重合体からなる中間層の両表面に、密度が特定の範囲であり、メルトフローレートが一定の範囲である特定のエチレン- α -オレフィン共重合体からなる表面層を積層して得られるレトルト包装用多層フィルムが、上記課題を解決できることを見出し、本発明の完成に至った。

[0009]

すなわち、本発明は、メルトフローレート(MFR)が0.1~20g/10分であり、密度(d)が900~930Kg/m³であり、下記(式1)

$$Cx = \sigma / SCBave. \quad (\text{式1})$$

(式中、 σ は組成分布の標準偏差、SCBave.は炭素原子1000個(1000C)当たりの短鎖分岐数の平均値(1/1000C)を表わす。)から得られる組成分布変動係数(Cx)が0.7以下であり、冷キシレン可溶部の重量割合(a)と密度(d)が下記(式2)

a < (4			. 8 × 10 ⁻⁵) × (950 - d) 3		
<seq>4a<			. 8 × 10 ⁻⁵) × (950 - d) 3		
	+		(10 ⁻⁶) × (950 - d) 4 + 1	式2)
	+		(10 ⁻⁶) × (950 - d) 4 + 1	Formula 2)

(式中、aは冷キシレン可溶部の重量割合(重量%)を表わし、dは密度(Kg/m³)を表わす。)の関係を有するエチレンと炭素原子数3~12の α -オレフィンを共重合して得られるエチレン- α -オレフィン共重合体(I)からなる中間層(A層)の両表面に、密度が935~950Kg/m³であり、メルトフローレート(MFR)が0.1~20g/10分であるエチレンと炭素原子数3~12の α -オレフィンを共重合して得られるエチレン- α -オレフィン共重合体(II)からなる表面層(B層)を積層して得られるレトルト包装用多層フィルムに係るものである。

appearance after the retort treatment, it is to offer retort packing multilayer film where rupture intensity is improved.

[0008]

[Means to Solve the Problems]

You consider this inventor etc, to this actual condition, result of the diligent investigation, melt flow rate in fixed range, density in specific range, the composition distribution variance (Cx) in specific range, specific ethylene -;al where weight proportion and density of cold xylene soluble part have specific relationship in both surface of the intermediate layer which consists of -olefin copolymer, density in specific range, Specific ethylene -;al where melt flow rate is fixed range laminating the surface layer which consists of -olefin copolymer, retort packing multilayer film which is acquired, discovered fact that above-mentioned problem can be solved, reached to completion of this invention.

[0009]

As for namely, this invention, melt flow rate (MFR) with 0.1 - 20 g/10 min, density (d) with 900 - 930 Kg /m³, description below (Formula 1)

$$Cx = \sigma / SCBave. \quad (\text{Formula 1})$$

composition distribution variance (Cx) which is acquired from (In Formula, as for the; si as for standard deviation, SCBave. of composition distribution carbon atom 1000 mean (1/1000 C) of number of short chain branches per (1000 C) is displayed.) being 0.7 or less, weight proportion of cold xylene soluble part (a) with density (d) description below (Formula 2)

The; al of ethylene and number of carbon atoms 3~12 which possess relationship of (In Formula, a displays weight proportion (weight %) of cold xylene soluble part, d displays density (Kg /m³),) copolymerizing -olefin, ethylene -;al which is acquired -olefin copolymer in both surface of intermediate layer (A layer) which consists of (I), density with 935- 950 Kg /m³, The; al of ethylene and number of carbon atoms 3~12 where melt flow rate (MFR) is 0.1 - 20 g/10 min copolymerizing -olefin, ethylene -;al which is acquired -olefin copolymer laminating surface layer (B layer) which consists of (II), it is something which relates to retort packing multilayer film

以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のレトルト包装用多層フィルムの(A)層に用いられるエチレン- α -オレフィン共重合体(I)は、エチレンと炭素原子数3~12の α -オレフィンを共重合して得られるエチレン- α -オレフィン共重合体である。

炭素原子数3~12の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ドデセン-1、4-メチル-ペンテン-1、4-メチル-ヘキセン-1、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、ノルボルネン、ブタジエン、イソブレン等が挙げられ、好ましくはヘキセン-1、オクテン-1である。

また、上記の炭素原子数3~12の α -オレフィンは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0011】

エチレン- α -オレフィン共重合体(I)としては、例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体等が挙げられ、好ましくはエチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体である。

【0012】

エチレン- α -オレフィン共重合体(I)のメルトフローレート(MFR)は0.1~20g/10分、好ましくは1~10g/10分、より好ましくは2~5g/10分である。

エチレン- α -オレフィン共重合体(I)のメルトフローレート(MFR)が0.1g/10分未満の場合、溶融粘度が高くなりすぎて押出加工性が不充分であることがあり、20g/10分を超えた場合、機械的強度や耐熱性が低下したりすることがある。

【0013】

エチレン- α -オレフィン共重合体(I)の密度は、93.5~950Kg/m³、好ましくは937~945Kg/m³である。

エチレン- α -オレフィン共重合体(I)の密度が、93.5Kg/m³未満の場合、耐熱性が劣ったり、レトルト処理時にフィルム間の熱融着が起こったりすることがあり、950Kg/m³を超えた場合、透明性や表面光沢等の外観や破袋強度が低下することがある。

which is acquired.

Below, this invention is explained in detail.

【0010】

【Embodiment of the Invention】

ethylene -;al which is used for layer (A) of retort packing multilayer film of this invention -olefin copolymer (I) is, the;al of ethylene and number of carbon atoms 3~12 copolymerizing-olefin, ethylene -;al which is acquired -olefin copolymer.

The;al of number of carbon atoms 3~12 as -olefin, you can list for example propylene, butene -1, pentene -1, hexene -1, heptene -1, octene -1, nonene -1, decene -1, dodecene -1, 4-methyl -pentene -1, 4- methyl -hexene -1, vinyl cyclohexane, vinyl cyclohexene, styrene, norbornene, butadiene, isoprene etc, it is a preferably hexene -1, octene -1.

In addition, the;al of above-mentioned number of carbon atoms 3~12 -olefin may use with alone, to jointly use 2 kinds or more is possible.

【0011】

ethylene -;al -olefin copolymer (I) as, you can list for example ethylene -propylene copolymer, ethylene -butene -1 copolymer, ethylene -hexene -1 copolymer, ethylene -octene -1 copolymer etc, it is a preferably ethylene -hexene -1 copolymer, ethylene -octene -1 copolymer.

【0012】

ethylene -;al -olefin copolymer melt flow rate (MFR) of (I) is 0.1~20 g/10 min, preferably 1~10g/10 min, more preferably 2~5g/10 min.

When ethylene -;al -olefin copolymer melt flow rate (MFR) of (I) is under 0.1 g/10 min, melt viscosity becoming too high, there are times when extrusion behavior is the unsatisfactory, when it exceeds 20 g/10 min, there are times when mechanical strength and heat resistance decrease.

【0013】

ethylene -;al -olefin copolymer density of (I) is 935~950 Kg /m³, preferably 937~945Kg /m³.

When ethylene -;al -olefin copolymer density of (I), it is under 935 Kg /m³, heat resistance is inferior, there are times when hot melt adhesion between the film happens at time of retort treatment, when it exceeds 950 Kg /m³, there are times when transparency and surface gloss or other external appearance and rupture

【0014】

エチレン- α -オレフィン共重合体(I)の下記(式 1)から得られる組成分布変動係数(Cx)は 0.7 以下であり、好ましくは 0.3~0.65 である。

$$Cx = \sigma / SCBave. \quad (\text{式 1})$$

(式中、 σ は組成分布の標準偏差、SCBave. は 1000C 当たりの短鎖分岐の平均値(1/1000C)を表わす。)

【0015】

上記の組成分布変動係数(Cx)とは、組成分布の尺度を示すものであり、この値が小さいほど組成分布が狭いことを示す。

エチレン- α -オレフィン共重合体(I)の組成分布変動係数(Cx)が 0.7 を超えた場合、破壊強度が低下したり、レトルト処理後の透明性、表面光沢の悪化したりすることがある。

【0016】

エチレン- α -オレフィン共重合体(I)の冷キシレン可溶部の重量割合(a)と密度(d)は下記(式 2)の関係を有する。

$a < (4$	$8 \times 10^{-5}) \times (950 - d)^3$			
$< seq > 4a <$	$.8 \times 10^{-5}) \times (950 - d)^3$			
	$(10^{-6}) \times (950 - d)^4 + 1$		式2)
	$(10 - 6) \times (950 - d)^4 + 1$		Formula 2)

(式中、a は冷キシレン可溶部の重量割合(重量%)、d はエチレン- α -オレフィン共重合体の密度(kg/m^3)を表わす。)

エチレン- α -オレフィン共重合体(I)の冷キシレン可溶部の重量割合(a)と密度(d)が上記(式 2)の関係を有さない場合(即ち、 $a > (4.8 \times 10^{-5}) \times (950 - d)^3 + (10^{-6}) \times (950 - d)^4 + 1$ である場合)、フィルムの破壊強度が低下したり、レトルト処理後の透明性等の外観が悪化したりすることがある。

【0017】

エチレン- α -オレフィン共重合体(I)の冷キシレン可溶部の重量割合(a)と密度(d)の関係として、さらに好ましくは下記(式 3)

intensity decrease.

【0014】

ethylene -;al -olefin copolymer composition distribution variance (Cx) which is acquired from thebelow-mentioned (Formula 1) of (I) with 0.7 or less , is preferably 0.3~0.65.

$$Cx = \sigma / SCBave. \quad (\text{Formula 1})$$

(In Formula, as for the;si as for standard deviation , SCBave. of composition distribution mean (1/1000 C) of short chain branching of per 1000 C is displayed.)

【0015】

Above-mentioned composition distribution variance (Cx) with, being something which shows the measure of composition distribution , when this value is small, it shows fact that composition distribution is narrow.

When ethylene -;al -olefin copolymer composition distribution variance (Cx) of (I) exceeds 0.7, rupture intensity decreases, there are times when transparency , surface gloss after retort treatment deteriorates.

【0016】

ethylene -;al -olefin copolymer weight proportion of cold xylene soluble part of (I) (a) with density (d) has relationship of below-mentioned (Formula 2) .

$a < (4$	$8 \times 10^{-5}) \times (950 - d)^3$			
$< seq > 4a <$	$.8 \times 10^{-5}) \times (950 - d)^3$			
	$(10^{-6}) \times (950 - d)^4 + 1$		式2)
	$(10 - 6) \times (950 - d)^4 + 1$		Formula 2)

(In Formula, as for a weight proportion of cold xylene soluble part (weight %), as for the d ethylene -;al -olefin copolymer density (kg/m^3) is displayed.)

When ethylene -;al -olefin copolymer weight proportion of cold xylene soluble part of (I) (a) with the density (d) does not have relationship of above-mentioned (Formula 2) , (Namely, it is a $> (4.8 \times 10^{-5}) \times (950 - d)^3 + (10^{-6}) \times (950 - d)^4 + 1$ when), rupture intensity of film decreases, there are times when transparency or other external appearance after retort treatment deteriorates.

【0017】

ethylene -;al -olefin copolymer weight proportion of cold xylene soluble part of (I) (a) with asrelationship of density (d), furthermore preferably description below (Formula 3)

a<(4		8 × 10 ⁻⁵) × (950-d)3			
<seq>4a<		<seq>950-d . 8 X 10 ⁻⁵) X) 3			
	+	(10-6) × (950-d)4		式3)	
	+	(10 - 6) X (950 -d) 4		Formula 3)	

(式中、a は冷キシレン可溶部の重量割合(重量%)、d はエチレン- α -オレフィン共重合体の密度(Kg/m³)を表わす。)であり、最も好ましくは下記(式 4)

a<(4.8 × 10⁻⁵) × (950-d)³ (式 4)(式中、a は冷キシレン可溶部の重量割合(重量%)、d はエチレン- α -オレフィン共重合体の密度(Kg/m³)を表わす。)である。

【0018】

本発明のレトルト包装用多層フィルムの(B)層に用いられるエチレン- α -オレフィン共重合体(II)は、エチレンと炭素原子数 3~12 の α -オレフィンを共重合して得られるエチレン- α -オレフィン共重合体であり、炭素原子数 3~12 の α -オレフィンとしては、例えば、前述のエチレン- α -オレフィン共重合体(I)に用いられる炭素原子数 3~12 の α -オレフィンと同様のものが挙げられ、また、エチレン- α -オレフィン共重合体(II)としては、例えば、前述のエチレン- α -オレフィン共重合体(I)と同様のものが挙げられる。

また、本発明のレトルト包装用多層フィルムの(B)層は、(A)層の両表面に積層されるものであるが、(A)層の両表面に積層される(B)層に用いられるエチレン- α -オレフィン共重合体は、同一であつてもよく、異なっていてもよい。

【0019】

エチレン- α -オレフィン共重合体(II)のメルトフロー率(MFR)は 0.1~20g/10 分、好ましくは 1~10g/10 分、より好ましくは 2~5g/10 分である。

エチレン- α -オレフィン共重合体(II)のメルトフロー率(MFR)が 0.1g/10 分未満の場合、溶融粘度が高くなりすぎて押出加工性が不充分であることがあり、20g/10 分を超えた場合、機械的強度や耐熱性が低下したりすることがある。

【0020】

エチレン- α -オレフィン共重合体(II)の密度は、900~935Kg/m³、好ましくは 910~925Kg/m³ である。

With (In Formula, as for a weight proportion of cold xylene soluble part (weight %), as for the d ethylene -;al -olefin copolymer density (Kg /m³) is displayed.), most preferably description below (formula 4)

It is a a<(4.8 X 10⁻⁵) × (950 -d)³ (formula 4) (In Formula, as for a weight proportion of cold xylene soluble part (weight %), as for the d ethylene -;al -olefin copolymer density (Kg /m³) is displayed.).

【0018】

ethylene -;al which is used for layer (B) of retort packing multilayer film of this invention -olefin copolymer as for (II), the;al of ethylene and number of carbon atoms 3~12 copolymerizing-olefin , ethylene -;al which is acquired with -olefin copolymer , the;al of the number of carbon atoms 3~12 as -olefin , for example aforementioned ethylene -;al -olefin copolymer the;al of number of carbon atoms 3~12 which is used for (I) -olefin be able to list those which are similar, in addition, ethylene -;al -olefin copolymer (II) as, for example aforementioned ethylene -;al -olefin copolymer (I) with you can list similar ones.

In addition, layer (B) of retort packing multilayer film of this invention is something which is laminated to both surface of layer (A), but ethylene -;al which is used for layer (B) which is laminated to both surface of layer (A)-olefin copolymer may be same, to differ is possible.

【0019】

ethylene -;al -olefin copolymer melt flow rate (MFR) of (II) is 0.1 ~ 20 g/10 min , preferably 1~10g/10 min , more preferably 2~5g/10 min .

When ethylene -;al -olefin copolymer melt flow rate (MFR) of (II) is under 0.1 g/10 min , melt viscosity becoming too high, there are times when extrusion behavior is the unsatisfactory , when it exceeds 20 g/10 min , there are times when mechanical strength and heat resistance decrease.

【0020】

ethylene -;al -olefin copolymer density of (II) is 900 - 935 Kg /m³, preferably 910~925Kg /m³.

エチレン- α -オレフィン共重合体(II)の密度が、900Kg/m³未満の場合、レトルト処理時に透明性が低下することがあり、935Kg/m³を超えた場合、破壊強度が低下することがある。

【0021】

エチレン- α -オレフィン共重合体(II)の密度として、より好ましくは、エチレン- α -オレフィン共重合体(I)の密度より、10Kg/m³以上高いものであり(即ち、エチレン- α -オレフィン共重合体(II)と(I)の密度差が10Kg/m³以上であることであり)、さらに好ましくは15Kg/m³以上高いものである(即ち、エチレン- α -オレフィン共重合体(II)と(I)の密度差が15Kg/m³以上である)。

【0022】

本発明のレトルト包装用多層フィルムの(A)層に用いられるエチレン- α -オレフィン共重合体(I)および(B)層に用いられるエチレン- α -オレフィン共重合体(II)の製造方法としては、特に制限されるものではなく、公知の重合触媒を用いる公知の重合方法等が挙げられる。

公知の重合触媒としては、例えば、チーグラー-ナッタ系触媒、メタロセン系触媒等が挙げられ、好ましくはメタロセン系触媒である。

公知の重合方法としては、例えば、溶液重合法、スラリー重合法、高圧イオン重合法、気相重合法等が挙げられ、好ましくは気相重合法、高圧イオン重合法である。

【0023】

メタロセン系触媒として、より好ましくは、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を有する遷移金属化合物を含む触媒系である。

シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を有する遷移金属化合物は、いわゆるメタロセン系化合物であり、通常、一般式 ML_aX_{n-a} (式中、Mは元素の周期律表の第4族又はランタナイト系列の遷移金属原子である。Lはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基又はヘテロ原子を含有する基であり、少なくとも一つはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基である。複数のLは互いに架橋してもよい。Xはハロゲン原子、水素又は炭素原子数1~20の炭化水素基である。nは遷移金属原子の原子価を表

When ethylene -;al -olefin copolymer density of (II), it is under 900 Kg /m³, there are times when transparency decreases at time of retort treatment, when it exceeds 935 Kg /m³, there are times when rupture intensity decreases.

[0021]

ethylene -;al -olefin copolymer as density of (II), more preferably, ethylene -;al -olefin copolymer being something which 10 Kg /m³ or more is higher than density of (I), (Namely, ethylene -;al -olefin copolymer (II) with density difference of (I) must be 10 Kg /m³ or more with), furthermore above preferably 15Kg /m³ they are high ones, (Namely, ethylene -;al -olefin copolymer (II) with density difference of (I) is 15 Kg /m³ or more.).

[0022]

ethylene -;al which is used for layer (A) of retort packing multilayer film of this invention -olefin copolymer (I) and it is not something which especially is restricted the ethylene -;al which is used for layer (B) -olefin copolymer as manufacturing method of (II), you can list polymerization method etc of public knowledge which uses polymerization catalyst of the public knowledge .

As polymerization catalyst of public knowledge, you can list for example Ziegler Natta-based catalyst, metallocene catalyst etc, it is a preferably metallocene catalyst .

As polymerization method of public knowledge, you can list for example solution polymerization method, slurry polymerization method, high pressure ionic polymerization method, vapor phase polymerization method etc, it is a preferably vapor phase polymerization method, high pressure ionic polymerization method .

[0023]

As metallocene catalyst, it is a catalyst system which includes transition metal compound which possesses group which possesses more preferably, cyclopentadiene type anion skeleton .

transition metal compound which possesses group which possesses cyclopentadiene type anion skeleton, with so-called metallocene type compound, usually, is displayed with General Formula ML_aX_{n-a} (In Formula, M is Group 4 of Periodic Table of element or the transition metal atom of lanthanide system. As for L in basis which contains group or heteroatom which possesses cyclopentadiene type anion skeleton, at least one is group which possesses the cyclopentadiene type anion skeleton. L of plural has been allowed to have done crosslinking mutually. X is hydrocarbon group of halogen atom, hydrogen

し、 a は $0 < a \leq n$ なる整数である。)で表され、単独で用いてもよく、2 種類以上を併用してもよい。)

【0024】

さらに、上記のメタロセン系触媒には、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物、メチルアルモキサン等のアルモキサン化合物、および/またはトリチルテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート等のイオン性化合物が組み合わせて用いられる。

【0025】

また、上記のメタロセン系触媒は、上記のメタロセン系化合物に、有機アルミニウム化合物、アルモキサン化合物および/またはイオン性化合物を、 SiO_2 、 Al_2O_3 等の微粒子状無機担体、ポリエチレン、ポリスチレン等の微粒子状有機ポリマー担体に担持または含浸させた触媒として用いてよい。

【0026】

本発明のレトルト包装用多層フィルムの厚みは、通常 20~200 μm であり、好ましくは 30~100 μm である。

また、B 層の厚みは、通常 1 μm 以上である。

本発明のレトルト包装用多層フィルムの各層の構成は B 層/A 層/B 層であり、A 層の厚みの比率は全層の厚みに対して通常 30~98% であり、衝撃強度、破壊強度または耐熱融着性の観点から、好ましくは 50~98% であり、より好ましくは 60~97%、さらに好ましくは 80~96% である。

【0027】

本発明のレトルト包装用多層フィルムの製造方法としては、特に制限されるものではなく、公知の方法が挙げられ、例えば、共押出法、押出コーティング法(押出ラミネート法ともいう。)等が挙げられる。

そして、これらの製造方法に用いられる装置としては、公知のインフレーションフィルム製造装置や T ダイキャストフィルム製造装置等が挙げられる。

【0028】

また、本発明のレトルト包装用多層フィルムは、

or number of carbon atoms 1~20. n displays atomic valency of transition metal atom , a is integer which becomes 0 (a^*n), is possible to use with alone , to jointly use 2 kinds or more is possible.)

[0024]

Furthermore, triethyl aluminum , triisobutyl aluminum or other organo-aluminum compound , methyl aluminoxane or other aluminoxane compound , and/or trityl tetrakis pentafluorophenyl borate , N, N- dimethyl anilinium tetrakis pentafluorophenyl borate or other ionic compound combining, it is used for above-mentioned metallocene catalyst .

[0025]

In addition, it is possible to use above-mentioned metallocene catalyst , for the above-mentioned metallocene type compound , organo-aluminum compound , aluminoxane compound and/or ionic compound , bearing or as catalyst which is impregnated in SiO_2 , Al_2O_3 or other fine particulate state inorganic support , polyethylene , polystyrene or other fine particulate state organic polymer support .

[0026]

thickness of retort packing multilayer film of this invention , with usually 20 - 200; μm , is preferably 30~100; μm .

In addition, thickness of B layer is usually 1; μm or greater .

As for configuration of each layer of retort packing multilayer film of this invention with the B layer /A layer /B layer , as for ratio of thickness of A layer usually with 30 -98% , from viewpoint of impact strength , rupture intensity or heat resistance melt adhesiveness , with preferably 50~98% , the more preferably 60~97% , furthermore it is a preferably 80~96% vis-a-vis thickness of all layers .

[0027]

As manufacturing method of retort packing multilayer film of this invention , it is not something which especially is restricted, you can list known method , can list for example coextrusion method , extrusion coating method (Even extrusion lamination method you say.) etc.

And, you can list blown film facility and T-die cast film production device etc of public knowledge as the device which is used for these manufacturing method .

[0028]

In addition, retort packing multilayer film of this invention is

基材にラミネートされ複合フィルムとして用いられる。

基材としては、特に制限されるものではなく、公知のものが挙げられ、例えば、セロハン、紙、板紙、織物、アルミニウム箔、ナイロン 6 やナイロン 66 等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエスチル樹脂、延伸ポリプロピレン等が挙げられる。

【0029】

また、本発明のレトルト包装用多層フィルムを基材にラミネートする方法としては、特に制限されるものではなく、公知の方法が挙げられ、例えば、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、サンドラミネート法、ホットメルトラミネート法等が挙げられる。

【0030】

本発明のレトルト包装用多層フィルムの(A)層に用いられるエチレン- α -オレフィン共重合体(I)および(B)層に用いられるエチレン- α -オレフィン共重合体(II)には、必要に応じて、本発明の目的、効果を損なわない範囲で、その他の樹脂、酸化防止剤、滑剤、帯電防止剤、加工性改良剤、ブロッキング防止剤等を添加してもよく、その他の樹脂や添加剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0031】

他の樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂等が挙げられ、例えば、成形加工性や透明性を改良するために添加される高圧法低密度ポリエチレン、剛性や耐熱性を改良するために添加される高密度ポリエチレンやポリプロピレン、衝撃強度を改良するために添加される低密度エラストマー等が挙げられる。

【0032】

インフレーション成形において、高圧法低密度ポリエチレンを添加することは、一般的に行われていることであり、用いられる高圧法低密度ポリエチレンのメルトフローレートは通常 0.1~50 g/10 分であり、密度は通常 910~935Kg/m³ である。

【0033】

高圧法低密度ポリエチレンの製造方法としては、一般に、槽型反応器または管型反応器を用いて、ラジカル発生剤の存在下、重合圧力 140~300MPa、重合温度 200~300 deg C の条件下でエチレンを重合する方法が挙げられ、メルトフローレートを調節するために、分子量調節剤とし

laminated by substrate and is used as composite film .

As substrate , it is not something which especially is restricted, you can list those of public knowledge , can list for example cellophane , paper , paperboard , weave , aluminum foil , nylon 6 or nylon 66 or other polyamide resin , polyethylene terephthalate or polybutylene terephthalate or other polyester resin , drawn polypropylene etc.

【0029】

In addition, it is not something which especially is restricted as the method which laminates retort packing multilayer film of this invention in substrate , you can list known method , can list for example dry lamination method , wet lamination method and sandwich lamination method , hot melt lamination method etc.

【0030】

ethylene -;al which is used for layer (A) of retort packing multilayer film of this invention -olefin copolymer (I) and ethylene -;al which is used for layer (B) -olefin copolymer in range which does not impair objective , effect of according to need , this invention , it is impossible to (II), to add other resin , antioxidant , lubricant , antistatic agent , processing modifier , antiblocking agent , etc with alone to use other resin and additive , is possible, to jointly use 2 kinds or more is possible.

【0031】

As other resin , you can list polyolefin resin , etc you can list high density polyethylene which is added in order to improve high pressure low density polyethylene , stiffness and heat resistance which are added in order to improve for example molding property and transparency and low density elastomer etc which is added in order to improve polypropylene , impact strength .

【0032】

In inflation molding , as for adding high pressure low density polyethylene , by fact that it is done generally, as for melt flow rate of high pressure low density polyethylene which is used with usually 0.1 - 50 g/10 min , as for density they are usually 910 - 935 Kg /m³ .

【0033】

As manufacturing method of high pressure low density polyethylene , generally, you can list method which polymerizes ethylene under existing of radical generator and under condition of polymerization pressure 140~300MPa , polymerization temperature 200~300deg C making use of tank type reactor or tubular reactor , in order to

て水素、メタンやエタン等の炭化水素が用いられる。

【0034】

酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(商品名:IRGANOX1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3,5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート(商品名:IRGANOX1076、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)等のフェノール系酸化防止剤、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト等のホスファイト系酸化防止剤等が挙げられる。

【0035】

滑剤としては、例えば、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸エステル等が挙げられ、帯電防止剤としては、例えば、炭素原子数8~22の脂肪酸のグリセリンエステルやソルビタン酸エステル、ポリエチレンギリコールエステル等が挙げられ、加工性改良剤としては、例えば、ステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩、フッ素系樹脂等が挙げられ、ブロッキング防止剤としては、無機系ブロッキング防止剤、有機系ブロッキング防止剤が挙げられ、無機系ブロッキング防止剤としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられ、有機系ブロッキング防止剤としては、例えば、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリ(メタクリル酸メチル-スチレン)共重合体、架橋シリコーン、架橋ポリスチレンの粉末等が挙げられる。

【0036】

上記の必要に応じて添加されるその他の樹脂や添加剤の混合方法としては、特に制限されることではなく、例えば、他の樹脂や添加剤をあらかじめ単軸押出機、二軸押出機、バンパリーミキサー、熱ロール等の各種ミキサーを用いて溶融混練した後フィルム加工に供する方法、その他の樹脂や添加剤を個々にヘンシェルミキサー、タンブラー-ミキサー等の各種ブレンダーを用いてドライブレンドした後フィルム加工に供する方法、または、他の樹脂や添加剤を一種以上のマスター-バッチにしてヘンシェルミキサー、タンブラー-ミキサー等の各種ブレンダーを用いてドライブレンドした後フィルム加工に供する方法等が挙げられる。

【0037】

adjust melt flow rate, you can use hydrogen, methane or ethane or other hydrocarbon as molecular weight regulator.

[0034]

As antioxidant, for example 2, 6-di-t-butyl -p- cresol (BHT), tetrakis [methylene -3- (3 and 5 -di-t-butyl -4-hydroxyphenyl) propionate] methane (tradename :Irganox 1010, Ciba Specialty Chemicals supplied), you can list the n-octadecyl -3- (4 ' -hydroxy -3, 5' -di-t-butyl phenyl) propionate (tradename :Irganox 1076, Ciba Specialty Chemicals supplied) or other phenol type antioxidant, bis (2 and 4 -di-t-butyl phenyl) pentaerythritol di phosphite, tris (2 and 4 -di-t-butyl phenyl) phosphite or other [hofaito] antioxidant etc.

[0035]

As lubricant, you can list for example higher fatty acid amide, higher fatty acid ester, etc you can list glycerin ester and sorbitan acid ester, polyethylene glycol ester etc of aliphatic acid of for example number of carbon atoms 8~22 as antistatic agent, you can list the for example calcium stearate or other aliphatic acid metal salt, fluorocarbon resin etc as processing modifier, you can list inorganic type antiblocking agent, organic type antiblocking agent as antiblocking agent, you can list for example silica, calcium carbonate, talc etc as inorganic type antiblocking agent, you can list powder etc of the for example crosslinking polymethylmethacrylate, crosslinking poly (methyl methacrylate -styrene) copolymer, crosslinking silicone, crosslinked polystyrene as organic type antiblocking agent.

[0036]

Method where there are not times when especially it is restricted above-mentioned according to need as other resin and mixing method of the additive which are added, for example other resin and additive making use of single screw extruder, twin screw extruder, Banbury mixer, hot roll or other various mixer beforehand melt mixing after doing they offered to film processing. Other resin and additive individually making use of Henschel mixer, tumbler mixer or other various blender dry blend after doing, method of offering to the film processing. Or, other resin and with additive as master batch of one kind or more the dry blend after doing, method etc which is offered to film processing you can list making use of Henschel mixer, tumbler mixer or other various blender.

[0037]

【実施例】

次に本発明を実施例および比較例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例および比較例に用いた(共)重合体およびフィルムの物性は次の方法に従って測定した。

(1)密度(単位:Kg/m³)

JIS K6760 に規定された方法に従って測定した。

(2)メルトフローレート(MFR、単位:g/10 分)

JIS K6760 に規定された方法に従って測定し、温度は 190 deg C、荷重は 2.16kg であった。

【0038】

(3)組成分布変動係数(Cx)

東ソー社製多機能 LC を用いて測定した。

本発明で用いるエチレン- α -オレフィン共重合体を 145 deg C に加熱したオルトジクロルベンゼン(ODCB)溶媒に溶解(濃度 0.2g/20ml)させ、カラムオープンの中の海砂を充填したカラムに入れ、オープンの温度を 40 deg C/60 分の速度で 125 deg C まで降温し、125 deg C から-15 deg C まで 14 時間をかけて降温した。

続いて、10 deg C/60 分の速度で昇温し、125 deg C まで上昇させて、その間に流出した共重合体の相対濃度と分岐度をカラムに接続した FT-IR で測定した。

データは 10 deg C の間を等間隔で 7 点取り込んだ。

設定した各温度毎に流出した共重合体の相対濃度と主鎖炭素 1000 個あたりの分岐度(SCB)を求めながら、最終温度まで昇温した。

ただし、各溶出温度と分岐度の関係は、コモノマーの種類に関係なく(式 5)に従った。

また、SCB がマイナスになる温度では、溶出無しとした。

$$SCB = -0.7322 \times \text{溶出温度(deg C)} + 70.68 \quad (\text{式 5})$$

得られた相対濃度と分岐度より組成分布曲線を

[Working Example (s)]

Next this invention is explained on basis of Working Example and Comparative Example , but this invention is not something which is limited in these Working Example .

Following to following method , it measured (co) polymer and the property of film which are used for Working Example and Comparative Example .

(1) density (unit :Kg /m³)

Following to method which is stipulated in JIS K6760, it measured.

(2) melt flow rate (MFR , unit :g/10 min)

Following to method which is stipulated in JIS K6760, it measured,as for temperature as for 190 deg C, load they were 2.16 kg .

[0038]

(3) composition distribution variance (Cx)

It measured making use of Tosoh Corporation (DB 69-057-1724) supplied multifunctional LC.

ethylene -;al which is used with this invention -olefin copolymer in ortho dichlorobenzene (ODCB) solvent which is heated to 145 deg C melting (concentration 0.2g/20ml), you inserted sea sand in the column oven in column which is filled, with velocity of equivalent to 40 deg C/60 cooling did temperature of oven to 125 deg C, from 125 deg C - spent 14 hours on 15 deg C and cooling did.

Consequently, temperature rise it did with velocity of equivalent to 10 deg C/60, rose to 125 deg C, it measured with corresponding concentration of copolymer which at that time flowed out and FT-IR which connects degree of branching to column .

Between 10 deg C 7 points it took in data with equal spacing .

While corresponding concentration and main chain carbon 1000 of copolymer which flowed out to eachevery temperature which it sets per seeking degree of branching (SCB), temperature rise it did to final temperature .

However, you followed each elution temperature and relationship of degree of branching , (formula 5)regardless of types of comonomer .

In addition, with temperature where SCB becomes minus , it madequation none .

$$SCB = -0.7322X \text{ elution temperature (deg C)} + 70.68 \quad (\text{formula 5 })$$

composition distribution curve was sought from

求め、この曲線より(式6)から炭素 1000 個あたりの平均短鎖分岐度(SCBave.)と組成分布の標準偏差(σ)を求めて、分布の広さを表す組成分布変動係数(C_x)を下記(式1)から算出した。

corresponding concentration and degree of branching which it acquires, from this curve carbon 1000 per even degree of short chain branching (SCBave.) with standard deviation (σ) of composition distribution was sought from (formula 6), composition distribution variance (C_x) which displays the width of distribution was calculated from below-mentioned (Formula 1).

$C_x = \sigma / SCBave.$	(式1) (Formula 1)										
$C_x = \sigma / SCBave.$											
平均短鎖分岐度 (SCBave.)	$= \sum N(i) / \sum W(i)$			W					$式6$)
$\langle \text{seq} \rangle SCBave. \text{ Even degree of short chain branching}$	$\langle \text{seq} \rangle = \sum N(i) / \sum W(i)$			W					formula 6)

$N(i):i$ 番目のデータサンプリング点の短鎖分岐度

degree of short chain branching of data sampling point of $N(i)$

$W(i):i$ 番目のデータサンプリング点の相対濃度、

corresponding concentration of data sampling point of $W(i)$

即ち、 $\sum W(i) = 1$

Namely, $\sum W(i) = 1$

組成分布の標準偏差(σ)= $\{\sum (N(i)-SCBave.)^2 \cdot W(i)\}^{0.5}$

standard deviation of composition distribution (σ) = $\{\sum (N(i)-SCBave.)^2 \cdot W(i)\}^{0.5}$

【0039】

[0039]

(4) 冷キシレン可溶部(a、単位:重量%)

(4) cold xylene soluble part (a, unit : weight %)

米国の code of federal regulations, Food and Drugs Administration の § 175.1520 に規定された方法に従って測定した。

code of federal regulations, Food and Drugs Administration of United States * following to method which is stipulated in 175.1520, it measured.

(5) Haze(ヘイズ、透明性、単位:%) ASTM D1003に従って測定した。

Following to (5) Haze (haze, transparency, unit :%) ASTM D1003, it measured.

(6) Gloss(グロス、光沢、単位

: %)

$\langle \text{seq} \rangle gloss, gloss, unit (6) Gloss$

: %)

射角は 45° の条件で行なった。

It did elevation with condition of 45 deg.

【0040】

[0040]

(7) レトルト処理後の Haze(透明性、単位:%)

Haze after (7) retort treatment (transparency, unit :%)

縦 3cm、横 4cm のフィルム試料をレトルト釜を用い、115 deg C の熱水中で 30 分間熱処理を行った。

film specimen of vertical 3 cm, side 4 cm making use of the retort kettle, 30 min thermal processing were done in hot water of 115 deg C.

その後 40 deg C の温水シャワーで 10 分間冷却後、フィルム試料の Haze を測定した。

After that 10 min cooling later, Haze of film specimen was measured with warm water shower of 40 deg C.

レトルト処理後の Haze が小さいほど透明性が

When Haze after retort treatment is small, fact that

優れることを示す。

【0041】

(8)耐熱融着性(単位:N/15mm)2枚の縦3cm、横4cmのフィルム試料を重ね合わせ、その上に500gの荷重をのせ、レトルト蓋を用い120degCの熱水中で30分間熱処理を行なった。

その後40degCの温水シャワーで10分間冷却後、フィルム間の剪断剥離に要する力を引張試験機を用いて測定した。

この値が小さい程、熱融着が弱く、耐熱融着性が優れることを示す。

【0042】

(9)破袋強度(単位:N)

2枚の縦8cm、横13cmのサンプル試料を重ね合わせ、縦および横(底部)を1.5cm幅で150degCの条件で3方ヒートシールを行い、袋を作製した。

その中に50ミリリットルの純水を入れ、横(上部)を同様にヒートシールし、純水を充填したサンプル袋を作製した。

得られたサンプル袋を面方向から金属製の平板により、3mm/分の速度で圧縮し、破袋を起こした点における強度を測定した。

【0051】

【発明の効果】

以上、詳述したとおり、本発明を用いて、高温でのレトルト処理においてフィルムの内面同士が融着せず、レトルト処理後の透明性等の外観に優れ、破袋強度が改良されたレトルト包装用多層フィルムを得ることができる。

transparency is superior is shown.

【0041】

(8) heat resistance melt adhesiveness (unit :N/15mm) film specimen of 2 vertical 3 cm , side 4 cm was superposed, load of 500 g was placed on that, 30 min thermal processing was done in hot water of 120 deg C making use of retort kettle .

After that power which with warm water shower of 40 deg C is required in shear exfoliation of 10 min cooling later and between film was measured making use of tensile tester .

When this value is small, hot melt adhesion is weak, fact that heat resistance melt adhesiveness is superior is shown.

【0042】

(9) rupture intensity (unit :N)

sample specimen of 2 vertical 8 cm , side 13 cm was superposed, the longitudinal and lateral (bottom part) with 1.5 cm width 3 one heat seal were done with condition of 150 deg C, sack was produced.

pure water of 50 ml was inserted among those, side (upper part) was done heat seal in same way, pure water sample sack which is filled was produced.

sample sack which it acquires was compressed with velocity of 3 mm/min from surface direction with platelet of metallic , intensity in the point where rupture happens was measured.

【0051】

【Effects of the Invention】

As above, detailed, making use of this invention , with high temperature interior surface of film melt adhesion does not do in retort treatment , is superior in the transparency or other external appearance after retort treatment , can acquire retort packing multilayer film where rupture intensity is improved.